

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/074593 A1(51) 国際特許分類: C08J 5/18, C08L  
67/04, C08K 3/34, 5/20, C08L 101/16, B29C 51/10, 51/42  
// C08L 67:04, B29K 67:00, B29L 7:00宇治市 宇治樋ノ尻 3 1-3 ユニチカ株式会社  
宇治プラスチック工場内 Kyoto (JP). 日置 正信  
(HIOKI, Masanobu) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府 宇治  
市 宇治樋ノ尻 3 1-3 ユニチカ株式会社 宇治プ  
ラシック工場内 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02607

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 5 日 (05.03.2003)

(74) 代理人: 森本 義弘 (MORIMOTO, Yoshihiro); 〒550-  
0005 大阪府 大阪市西区 西本町 1 丁目 10 番 10 号  
西本町全日空ビル 4 階 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, ID, KR, US.

(30) 優先権データ:  
特願2002-59603 2002 年 3 月 6 日 (06.03.2002) JP(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチ  
カ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒660-0824 兵庫  
県 尼崎市 東本町 1 丁目 50 番地 Hyogo (JP).添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 弘  
(NISHIMURA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYLACTIC ACID MOLDING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリ乳酸系成形体およびその製造方法

( |  $\Delta H_m$  | - |  $\Delta H_c$  | )

(57) Abstract: A polylactic acid molding and a process for producing the same.

The polylactic acid has an optical purity of 90% or higher, and the amount of residual lactides therein is in the range of 0.1 to 0.6% by mass. 1 to 25% by mass of a nucleating agent is contained in a resin composition. With respect to the molding, the remainder of, when measured by a differential scanning calorimeter under 20 °C/min heat-up conditions, the absolute value of heat of crystal melting ( $\Delta H_m$ ) minus the absolute value of heat of heat-up crystallization ( $\Delta H_c$ ) attributed to crystallization during the heat-up (| $\Delta H_m$ |-| $\Delta H_c$ |) is 25 J/g or greater; the degree of crystallization by X-ray measurement is 35% or greater; and the rate of crystallization at 130 °C is 0.05 min<sup>-1</sup> or higher.

(57) 要約: ポリ乳酸系成形体およびその製造方法である。ポリ乳酸は、光学純度が 90% 以上であるとともにで残留ラクチド量が 0.1 ~ 0.6 質量% である。結晶核剤は、1 ~ 25 質量% の範囲で樹脂組成物中に含まれる。この成形体は、20 °C/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量  $\Delta H_m$  の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量  $\Delta H_c$  の絶対値との差 (| $\Delta H_m$ |-| $\Delta H_c$ |) が 25 J/g 以上であり、X 線測定による結晶化度が 35% 以上であり、130 °C での結晶化速度が 0.05 min<sup>-1</sup> 以上である。

Best Available Copy

WO 03/074593 A1

## 明 細 書

## ポリ乳酸系成形体およびその製造方法

## 技術分野

- 5 本発明はポリ乳酸系成形体およびその製造方法に関する。

## 背景技術

- 近年、環境保全に関する社会的要求の高まりに伴い、微生物などにより分解される生分解性ポリマーが注目されている。生分解性ポリマーの具体例としては、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステルや、テレフタル酸／1, 4ブタンジオール／アジピン酸の共重合体などの脂肪族－芳香族共重合ポリエステル等のような、熔融成形可能なポリエステルが挙げられる。これらの脂肪族ポリエステルの中でも、自然界に広く分布し、動植物や人畜に対して無害なポリ乳酸は、融点が140～175℃であり十分な耐熱性を有するとともに、比較的安価な熱可塑性の生分解性樹脂として期待されている。

- しかし、ポリ乳酸を単にシートや容器などに成形した場合は、成形時の熱履歴によりポリ乳酸の結晶がほぼ完全に融解してしまい、その結果、得られた成形体は耐熱性に劣るものとなる。

- そこでポリ乳酸に耐熱性を付与する試みが多数報告されている。例えば、JP-A-8-193165には、乳酸系ポリマーに結晶核剤としてタルク、シリカ、乳酸カルシウムなどを添加して、射出成形、ブロー成形、圧縮成形などを行うことにより成形体を得る方法が提案されている。しかしこの方法では、熱処理を施していない

ために結晶化が不十分である上にポリマーの結晶化速度が遅いため生産性に劣るという問題がある。また、JP-A-4-220456には、ポリL-ラクチドなどに結晶核剤としてポリグリコール酸およびその誘導体を加えることで、結晶化速度を上昇させることにより射出成形のサイクル時間を短縮するとともに、成形体の機械的特性を向上させる方法が提案されている。

しかし、上記JP-A-8-193165には、前記JP-A-4-220456に記載の方法によって射出成形により成形体を作製しようとしたが、JP-A-4-220456に開示されているような金型温度がT<sub>g</sub>以上の条件では、成形体を得られなかった旨が記載されている。

JP-A-11-106628には、結晶核剤および結晶化促進剤としてワックスを用い、成形体を結晶化温度で熱処理する方法、あるいは成形体を結晶化温度に設定した金型内で一定時間保持する方法が開示されている。しかし、結晶核剤として使用されるワックスは、一般にポリ乳酸との相容性が悪くブリードアウトしてくるため、少量しか添加できず、結晶核の形成には不十分である。

JP-A-9-25345には、結晶核剤を使用せずに耐熱性と耐衝撃性を付与する方法として、未延伸シートを1.5～5倍に延伸することによって結晶配向度と結晶化度を向上させる技術が開示されている。しかし、この方法では得られたシートは延伸シートとなるため、成形体を得るために延伸シートを成形加工すると、このシートをさらに延伸することになる。ところが、一度延伸されたシートは延伸性に劣るため深絞り成形などには不向きであり、必然的にその用途が限定されるという問題がある。

## 発明の開示

本発明は、このような問題点を解決して、耐熱性および耐衝撃性にすぐれ、しかも生産性良く成形可能なポリ乳酸系成形体を得ることを目的とする。

この目的を達成するため、ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形された本発明の第1のアスペクトのポリ乳酸系成形体は、前記ポリ乳酸は光学純度が90%以上であるとともに残留ラクチド量が0.1～0.6質量%であり、前記結晶核剤は1～25質量%の範囲で樹脂組成物中に含まれており、前記成形体は、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 $\Delta H_m$ の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 $\Delta H_c$ の絶対値との差（ $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$ ）が25 J/g以上であり、X線測定による結晶化度が35%以上であり、130℃での結晶化速度が0.05 min<sup>-1</sup>以上である。

このようなものによれば、ポリ乳酸は結晶化速度の極めて遅い素材として知られているが、上記のようにポリ乳酸の光学純度と残留ラクチド量とを規制してポリ乳酸自体の結晶化（結晶化速度）を促進するとともに、適切な量の結晶核剤を添加することで成形後のポリ乳酸の結晶化度を高めることによって、耐熱性に優れた成形体を得ることができる。

本発明によれば、結晶核剤は、平均粒径0.1～10 μmのタルクであるのが好適である。

本発明によれば、結晶核剤の分散剤を含み、前記分散剤が脂肪酸

アミドであるのが好適である。

この脂肪酸アミドは、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オ  
レイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス  
オレイン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドのうちの少なく

5 とも1種であるのが好適である。

本発明のポリ乳酸系成形体は、真空成形、圧空成形、真空圧空成  
形、プレス成形のうちのいずれかの成形加工により成形されている  
のが好適である。

本発明の第1のアスペクトにおける、ポリ乳酸を主体とする樹脂  
成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形された  
10 ポリ乳酸系成形体の第1の製造方法は、ポリ乳酸の光学純度が9  
0%以上であるとともに残留ラクチド量が0.1～0.6質量%で  
あり、前記結晶核剤を1～25質量%の範囲で含有する樹脂組成物  
をシート状に押し出し、得られたシートを110～150℃の温度  
15 で1～30秒間熱処理し、その後に成形加工する。

本発明の第1のアスペクトにおける、ポリ乳酸を主体とする樹脂  
成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形された  
ポリ乳酸系成形体の第2の製造方法は、ポリ乳酸の光学純度が9  
0%以上であるとともに残留ラクチド量が0.1～0.6質量%で  
20 あり、前記結晶核剤を1～25質量%の範囲で含有する樹脂組成物  
をシート状に押し出し、得られたシートを成形加工するとともに、  
その際に同時に110～150℃の温度で1～30秒間熱処理する。

本発明によれば、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成  
形のうちのいずれかにより成形加工するのが好適である。

したがって本発明の第1のアスペクトのポリ乳酸系成形体によれ  
25

ば、特定のポリ乳酸に結晶核剤を所定量だけ配合したシートからなる成形体とすることで、樹脂組成物の結晶化速度の促進が実現でき、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 $\Delta H_m$ の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 $\Delta H_c$ の絶対値との差（ $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$ ）が25 J/g以上であり、X線測定による結晶化度が35%以上であり、130℃での結晶化速度が $0.05 \text{ min}^{-1}$ 以上である耐熱性に優れた成形体とすることができる。

また、本発明の第1のアスペクトのポリ乳酸系成形体の製造方法によれば、特定のポリ乳酸に結晶核剤を所定量だけ配合した樹脂組成物にてシートを形成し、シートを成形加工する前あるいは成形加工と同時に特定の条件下で熱処理を施すことで、本発明のポリ乳酸系成形体を容易に実現できる。

得られたポリ乳酸系成形体は、耐熱性が必要とされる容器、例えば、弁当用トレイ、どんぶり、皿、コップなどの食器用途に好適に使用できる他、夏季の倉庫保管中や運搬中においても変形しないため、蓋材や建材、ボード、文具、ケース、キャリアテープ、プリペイドカード、ICカードなどのカード類、FRP、各種容器など様々な用途にも適用できる。また、生分解性を有するポリ乳酸を主体とするため、使用後に廃棄された場合でも自然環境下に蓄積することがなく、自然環境や野生動物に対する環境負荷を軽減できる。

ポリ乳酸を主体とする樹脂成分を含む樹脂組成物からなるシートにて成形された本発明の第2のアスペクトのポリ乳酸系成形体は、光学純度95%以上の結晶性ポリ乳酸樹脂（A）と、ガラス転移温度が0℃以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族

- ポリエステル (B) と、平均粒径  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  のタルク (C) とを構成成分とし、(A) と (B) との混合比が  $(A) / (B) = 97 / 3 \sim 80 / 20$  質量%であり、かつ (C) の混合比が組成物全体量に対して  $1 \sim 30$  質量%であるシートからなり、 $20^\circ\text{C} / \text{min}$  の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定した際の結晶融解熱量  $\Delta H_m$  の絶対値と昇温結晶化熱量  $\Delta H_c$  の絶対値との差である結晶化指標が  $(|\Delta H_m| - |\Delta H_c|) \geq 25 \text{ J/g}$  であり、 $130^\circ\text{C}$  での結晶化速度が  $0.010 \text{ min}^{-1}$  以上であり、厚み  $500 \mu\text{m}$  についての落球高さが  $20 \text{ cm}$  以上の落球衝撃性を有する。
- 10 本発明のポリ乳酸系成形体は、シートに、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のいずれかを施して得られたものであるのが好適である。
- ポリ乳酸を主体とする樹脂成分を含む樹脂組成物からなるシートにて成形された本発明の第2のアスペクトのポリ乳酸系成形体の製造方法は、光学純度  $95\%$  以上の結晶性ポリ乳酸系樹脂 (A) と、ガラス転移温度が  $0^\circ\text{C}$  以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステル (B) と、平均粒径  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  のタルク (C) とを、(A) と (B) との混合比が  $(A) / (B) = 97 / 3 \sim 80 / 20$  質量%、(C) の混合比が組成物全体量に対して  $1 \sim 30$  質量%となるよう配合した樹脂組成物を押し出し成形によりシート状にした後、処理温度  $110 \sim 150^\circ\text{C}$  および処理時間  $1 \sim 30$  秒にて熱処理するとともに成形を行う。
- 15 20

本発明によれば、シートを熱処理し、その後に真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のいずれか一つにより成形するのが好適である。

25

また本発明によれば、シートを真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のいずれか一つにより成形しながら、同時に成形金型内で熱処理を施すのが好適である。

したがって本発明の第2のアスペクトのポリ乳酸系成形体によれば、光学純度を厳密に調整したポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の芳香族・脂肪族ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルとタルクとを所定の混合範囲としてシート状物を形成し、このシート状物を真空成形に代表される一般的な成形法によって成形するに際し、たとえば成形前あるいは成形中の金型内で所定の条件にて熱処理すると、得られる生分解性の容器の熱的性質は、 $(|\Delta H_m| - |\Delta H_c|) \geq 25 \text{ J/g}$  となり、結晶化速度が  $0.010 \text{ min}^{-1}$  以上となり、かつ、厚み  $500 \mu\text{m}$  当たりの落球高さが  $20 \text{ cm}$  以上となって、従来のポリ乳酸による成形体では不可能であった熱湯にも耐えうる耐熱性と耐衝撃性を兼ね備えたものとすることができる。

このような本発明のポリ乳酸系成形体は、耐熱性と耐衝撃性が必要とされる容器、例えば弁当用トレイ、どんぶり、皿、コップなどに好適に使用できる他に、夏季の倉庫保管中や運搬中においても変形しないため、蓋材や建材、ボード、文具、ケース、キャリアテープ、プリペイドカード、ICカードなどのカード類、FRPなど様々な用途にも適用できる。

#### 発明を実施するための形態

本発明の第1のアスペクトのポリ乳酸系成形体は、特定のポリ乳酸を主体とする樹脂成分と特定の割合で配合された結晶核剤とを含



有する樹脂組成物からなるシートにて形成される必要がある。

本発明の第2のアスペクトのポリ乳酸系成形体は、特定のポリ乳酸と特定の脂肪族-芳香族ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルとが特定の割合で配合されたうえで、結晶核剤が特定の割合で配合された樹脂組成物からなるシートにて形成される必要がある。

本発明において用いられる結晶性ポリ乳酸樹脂は、光学純度が90%以上（第1のアスペクト）または95%以上（第2のアスペクト）であることが必要である。

ポリ乳酸のモノマーには2種の光学活性体、すなわちD-乳酸およびL-乳酸が存在する。現在、工業的に大量かつ安価に生産されているのはL-乳酸であり、ポリ乳酸においてもL-乳酸に由来するL-ポリ乳酸（PLLA）が一般的に用いられている。ポリ乳酸の結晶性はL-乳酸またはD-乳酸の含有率により変化し、例えば、乳酸モノマーの光学純度Lを下記の式1として規定した場合、Lが

$$\text{光学純度} = |M(L) - M(D)| \cdots (\text{式1})$$

ただし、M(L)はポリ乳酸樹脂を構成する全乳酸単位に対するL-乳酸単位のモル%、M(D)はポリ乳酸樹脂を構成する全乳酸単位に対するD-乳酸単位のモル%であって、 $M(L) + M(D) = 100$ である。

具体的に説明すると、第1のアスペクトにおいて光学純度が90%以上であることは、たとえばポリ乳酸中のD体含有率が5モル%以下であることに該当する。このようなポリ乳酸としては、ポリL-乳酸、L-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリDL-乳酸、またはこれらの混合体を挙げることができる。

一般に、光学純度 100%、例えば 100% L-乳酸成分からなるモノマーより PLLA を重合した場合でも、重合やその後の溶融成形における熱履歴により部分的にモノマーのラセミ化が起こるため、工業的に利用される PLLA の光学純度は 98% 近辺が上限であるといわれている。したがって、これがポリ乳酸のなかで実用  
5 には最も高結晶性の組成である。しかしながらこのような高純度の L-乳酸成分からなる PLLA においても、その結晶化速度は比較的遅く、冷却結晶化過程における過冷却性が非常に高い。

一方、最終的に得られるポリ乳酸系成形体に耐熱性を付与するには、ポリ乳酸自体の結晶化（結晶化速度）を促進させることに加え、  
10 成形後のポリ乳酸の結晶化度を向上させる必要がある。このためにはポリ乳酸自体が高結晶性と成り得る能力を有していることが必要である。そのためには、本発明の第 1 のアスペクトにおいては上記のように光学純度が 90% 以上のポリ乳酸樹脂であることが必要で、  
15 好ましくは 96% 以上である。また本発明の第 2 のアスペクトにおいては上記のように光学純度が 95% 以上のポリ乳酸樹脂であることが必要で、好ましくは 96% 以上である。光学純度が 90% 未満（第 1 のアスペクト）または 95% 未満（第 2 のアスペクト）のポリ乳酸樹脂では、ポリ乳酸自体の結晶性が低下し、結晶核剤としての  
20 タルクの添加を行ったり熱処理を施したりしても十分に結晶化せず所要の耐熱性が得られない。

特に実質的な強度や耐久性を得るためには、ポリ乳酸として、比較的高分子量の重合体、目安としては重量平均分子量が 10 万以上、  
好ましくは 15 万～30 万の重合体を用いることが良い。より好ま  
25 しくは 16 万～20 万である。ポリ乳酸の重量平均分子量が 15 万

未満であると熔融粘度が低くすぎて、得られたシートは機械的特性に劣るものになり、重量平均分子量が30万を超えると熔融粘度が高くなりすぎて熔融押出が困難となる。

一般にポリ乳酸樹脂に存在するラクチドは、量が多すぎるとポリ  
5 乳酸の加水分解を促進する結果となることが知られているが、低分子量のラクチドは高分子量のポリ乳酸よりも結晶化しやすく、このラクチドの結晶化が起爆剤となってポリ乳酸の結晶化を促進する。そこで、ポリ乳酸に含まれるラクチドを適当量に規定することは、結晶化の促進と耐熱性付与という目的には有効な項目となる。つまり、  
10 り、本発明の第1のアスペクトによれば、残留ラクチド量は樹脂の全体に対して0.1～0.6質量%の範囲にあることが必要で、0.1～0.4質量%の範囲にあることが好ましい。また、本発明の第2のアスペクトによれば、残留ラクチド量は樹脂の全体に対して0.1～0.6質量%の範囲にあることが好ましく、0.1～0.4質量%  
15 量%の範囲にあることがより好ましい。残留ラクチド量が0.1質量%未満では、ポリ乳酸の結晶化を促進する起爆剤としては量が少なすぎて用を足しにくくなる。また、0.6質量%を超えると、加水分解を促進する作用が強まる。

本発明の第2のアスペクトにもとづき、ポリ乳酸系成形体の耐熱  
20 性のみならず耐衝撃性をも格段に向上させるためには、0℃以下のガラス転移温度を有する、芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルが、構成成分として必須である。

この芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルは、ガラス転移温度が0℃以下であるため、常温においても柔軟性を有している。このような成分がポリ乳酸樹脂中に分散するこ  
25

- とは、ゴムを分散させる場合と同様に外部衝撃を吸収する働きがある。すなわち、衝撃性の改善に寄与するものである。この成分の具体例としては、構成成分として少なくとも脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、および脂肪族ジオールを有する共重合ポリエステルである芳香族・脂肪族共重合ポリエステルが挙げられる。あるいは、少なくとも脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルが挙げられる。あるいは、環状モノマーである  $\epsilon$ -カプロラク톤の開環重合により得られる脂肪族ポリエステルが挙げられる。
- 10 脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 15 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。そして (B) 成分は、上記各構成成分を少なくとも1種以上選択し、重縮合して得られる。必要に応じて、イソシアネートや酸無水物、エポキシ化合物、有機過酸化物などを用いて、構造上ジャンプアップおよび長鎖分岐をもたせることもできる。
- 20 本発明の第2のアспектにおいては、光学純度95%以上の結晶性ポリ乳酸系樹脂を (A) 成分とし、またガラス転移温度が0℃以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルを (B) 成分としたときに、これら (A) 成分と (B) 成分の混合比が  $(A) / (B) = 97 / 3 \sim 80 / 20$  質量%であることが必要であり、好ましくは  $(A) / (B) = 97 / 3 \sim 85 / 15$
- 25

質量%であり、さらに好ましくは  $(A) / (B) = 95 / 5 \sim 85 / 15$  質量%である。(B)成分の混合比が3質量%未満であると、外部衝撃を吸収しきれず耐衝撃性に劣ったものとなる。一方、(B)成分の混合比が20質量%を超えると、耐衝撃性は著しく改善されるものの、ポリ乳酸自体の結晶化を妨げる結果となり、耐熱性に劣ることになる。かつ、同時に結晶化速度自体も遅くなるため、実生産における成形サイクルに時間を要し、生産性に劣ってしまうことになる。

なお、本発明の第1のアスペクトにおいても、必要に応じて、脂肪族ポリエステル、脂肪族-芳香族共重合ポリエステル、ポリエステルカーボネートなどの他の樹脂成分を、ポリ乳酸の特性を損なわない範囲において含有していても良い。

本発明の第1のアスペクトにおいては、樹脂組成物中において結晶核剤が1~25質量%の範囲で含有されている必要がある。結晶核剤の添加量が1質量%未満であると、結晶核剤としての効果を十分発揮できなくなり、結晶核剤の添加量が25質量%を超えると、結晶核剤の含有量が多くなりすぎて成形品が脆くなるなど物性に悪影響を与えてしまう。従って、結晶核剤の添加量は樹脂組成物中に1~20質量%の範囲であることが好ましく、1~15質量%の範囲であることがより好ましい。

結晶核剤の平均粒径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、分散不良や二次凝集を生じて結晶核剤としての効果が十分に得られなくなり、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、シート化した際にシートの物性に悪影響を与え、結果的に成形体の物性に悪影響を及ぼすこととなる。

結晶核剤は特に限定されるものではないが、タルク、スメクタイト、パーミキュライト、膨潤性フッ素雲母などに代表される層状珪酸塩などが使用でき、中でもタルクは、ポリ乳酸に対して最も結晶化効率の高い無機物質であることから結晶核剤として好適に使用できる。また、タルクは非常に安価で、しかも自然界に存在する無機物質であるため、工業的にも有利で地球環境にも負荷を与えないため好ましい。

本発明の第2のアспектにおいては、結晶化を促進させるため、上述のようにポリ乳酸樹脂自体を最適化することに加え、結晶核剤としてのタルクの存在が必須である。

本発明の第2のアспектにおける結晶核剤としてのタルクは、平均粒径が1～8  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは1～5  $\mu\text{m}$ である。数ある結晶核剤の内、タルクは、ポリ乳酸に対して最も結晶化効率の高い無機物質であることから結晶核剤として最適であるだけでなく、非常に安価で、また自然界に存在する無機物質であるため工業的にも有利であり、しかも地球環境に負荷を与えない。このタルクの平均粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満であると、分散不良や二次凝集を生じ結晶核剤としての効果を十分に発揮できず、このため得られる成形体の耐熱性が不十分となる。平均粒径が8  $\mu\text{m}$ を超えると、タルクは結晶核剤として作用する以外に成形体における欠点となり、このため得られる成形体の物性や表面状態に悪影響を及ぼす。

タルクの含有量は組成物全量に対し、1～30質量%であり、好ましくは5～20質量%、さらに好ましくは10～15質量%である。1質量%未満では、含有量が少なすぎて結晶核が少量しか生成せず、結晶核剤としての効果を十分に発揮できず、したがって成形体

の耐熱性が不十分となる。30質量%を超えると、含有量が多くなりすぎて、成形体が脆くなるなど物性に悪影響を及ぼす。

シートを形成する樹脂組成物には、結晶核剤を効率よく分散させるために、分散剤を使用してもよい。分散剤としては、ポリ乳酸との相溶性に優れ、結晶核剤との濡れ性にも優れていることが好ましい。このような物質としては、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドなどの脂肪酸アミドの中から少なくとも1種類を選択することが、ポリ乳酸系成形体の結晶性を効率よく高める上で重要である。

本発明においては、結晶核剤による結晶化速度をより促進するために、必要に応じて有機過酸化物などの架橋剤および架橋助剤を併用して、樹脂組成物に極軽度の架橋を施すことも可能である。

架橋剤の具体例としては、n-ブチル-4,4-ビス-tert-ブチルパーオキシバリレート、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ヘキシルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-tert-ブチルパーオキシヘキシノー3などの有機過酸化物、無水フタル酸、無水マレイン酸、トリメチルアジピン酸、無水トリメリット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸、蟻酸リチウム、ナトリウムメトキシド、プロピオン酸カリウム、マグネシウムエトキシドなどの金属錯体、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、などのエポキシ化

化合物、ジイソシアネート、トリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物などが挙げられる。

架橋助剤の具体例としては、トリメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

10 本発明の第1のアスペクトのポリ乳酸系成形体は、上述のように特定のポリ乳酸を主体とする樹脂成分と特定の割合で配合された結晶核剤とを含有する樹脂組成物からなるシートにて形成される必要がある。本発明の第2のアスペクトのポリ乳酸系成形体は、上述のように、特定のポリ乳酸と特定の脂肪族-芳香族ポリエステルある

15 いは脂肪族ポリエステルとが特定の割合で配合されたうえで、結晶核剤が特定の割合で配合された樹脂組成物からなるシートにて形成される必要がある。

いずれのアスペクトの成形体であっても、結晶化指標としての、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定した際の結

20 晶融解熱量 $\Delta H_m$ の絶対値と昇温結晶化熱量 $\Delta H_c$ の絶対値との差が $(|\Delta H_m| - |\Delta H_c|) \geq 25 \text{ J/g}$ となることが必要である。好ましくは、 $(|\Delta H_m| - |\Delta H_c|) \geq 29 \text{ J/g}$ である。このように $(|\Delta H_m| - |\Delta H_c|) \geq 25 \text{ J/g}$ とするためには、上述のように使用するポリ乳酸の光学純度、残留ラクチド量、

25 結晶核剤（タルク）の平均粒径およびその添加量を各々最適化する



とともに、後述する熱処理を実施することが必要である。

( $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$ ) が  $25 \text{ J/g}$  未満である場合は、十分に結晶化されておらず、例えば成形した容器に熱湯 ( $90^\circ\text{C}$ ) を注いだ場合に通常のポリ乳酸から得られる容器では容器が熱変形してしまい耐熱性が不十分である。しかし、 $25 \text{ J/g}$  以上ではそのような現象は生じない。

本発明の第1のアスペクトのポリ乳酸系成形体においては、上記のように ( $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$ )  $\geq 25 \text{ J/g}$  となることに加えて、同時に、X線測定による結晶化度が  $35\%$  以上であり、かつ  $130^\circ\text{C}$  での結晶化速度が  $0.05 \text{ min}^{-1}$  以上であることが必要である。

X線測定による結晶化度が  $35\%$  以上であるようにするためには、上述のように使用するポリ乳酸の光学純度、残留ラクチド量、結晶核剤（タルク）の平均粒径およびその添加量を各々最適化するとともに、後述する熱処理を実施することが必要である。

$130^\circ\text{C}$  での結晶化速度が  $0.05 \text{ min}^{-1}$  以上であるようにするためには、光学純度が  $90\%$  以上かつ残留ラクチド量が  $0.1 \sim 0.6$  質量%の結晶性ポリ乳酸を用いるとともに、これに平均粒径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の結晶核剤を組成物全量に対し  $1 \sim 30$  質量%混合したシートを形成し、このシートを  $110 \sim 150^\circ\text{C}$  の温度で  $1 \sim 30$  秒間熱処理することが必要である。

第1のアスペクトによれば、上記の3つの条件をすべて満たす場合にのみ、成形体が第1のアスペクトにおける耐熱性を有するに必要なだけ、ポリ乳酸が十分に結晶化されているといえる。従って、第1のアスペクトにおいて少なくともいずれかの条件を満たさない

場合には、ポリ乳酸が十分に結晶化されずに成形体となっているため、得られた成形体は耐熱性に劣るものとなる。

本発明の第2のアスペクトにおいて、成形体の製造に際しては、熱処理が必須条件となる。ところが、工業的には熱処理に長時間かけることは不可能である。一方、ポリ乳酸は結晶化速度の極めて遅い素材として知られている。したがって、工業的な成形サイクルに適応できるだけの結晶化速度を付与することが必要となる。第2のアスペクトでは、ポリ乳酸の組成や結晶核剤や熱処理条件を細部まで最適化したことにより、所要の成形体を工業的に生産が可能となる。第2のアスペクトの成形体は、 $130^{\circ}\text{C}$ での結晶化速度が $0.010\text{ min}^{-1}$ 以上であることが必要であり、 $0.015\text{ min}^{-1}$ 以上であることが好ましい。 $130^{\circ}\text{C}$ での結晶化速度が $0.010\text{ min}^{-1}$ 未満であると、結晶化速度が遅く通常の成形サイクルに不適な他、結晶化が不十分となって、耐熱性に劣ったものとなる。

この第2のアスペクトにおいて、 $130^{\circ}\text{C}$ での結晶化速度が $0.010\text{ min}^{-1}$ 以上であるようにするためには、使用するポリ乳酸の光学純度の最適化と、タルクの平均粒径や混合比の最適化と、芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルとポリ乳酸との混合比の最適化とを行ったうえで、後述のように処理温度 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、処理時間 $1\sim 30$ 秒の熱処理を行うことが必要である。

本発明の題2のアスペクトのポリ乳酸系成形体においては、厚み $500\text{ }\mu\text{m}$ についての落球高さが $20\text{ cm}$ 以上の落球衝撃性を有していることが必要である。ここで厚み $500\text{ }\mu\text{m}$ についての落球高さとは、厚み $500\text{ }\mu\text{m}$ のシートにて形成された箱状の成形体を伏

せた状態とすることでその底部を上面にして水平に設置し、これに 300 g の鉄球を 5 cm ほどの異なる高さから複数回落下させた場合に、[(2 回に 1 回の割合で割れた高さ) - 5] cm をいう。

厚み 500  $\mu$ m についての落球高さが 20 cm 未満であると、成形体の運搬時に外部衝撃が加えられた場合などにおいて、割れが生じたりヒビが入ったりする可能性がある。よって、厚み 500  $\mu$ m についての落球高さが 30 cm 以上であるのが好ましい。

厚み 500  $\mu$ m についての落球高さが 20 cm 以上の落球衝撃性を有するようにするためには、ガラス転移温度が 0  $^{\circ}$ C 以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステルを、光学純度 95 % 以上の結晶性ポリ乳酸樹脂に対し 3 質量 % 以上混合させることが必要である。

次に本発明の成形体の分子量保持率について説明する。ここで、分子量保持率とは、成形体を 50  $^{\circ}$ C、90 % RH の恒温恒湿機内に 30 日間放置する分解加速試験の後の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を放置前の重量平均分子量で除した値の百分率値のことをいう。生分解性を有するポリ乳酸系樹脂製品は、通常、シートや成形品の保管あるいは使用中には分解が極力進行せず、これに対し使用後は速やかに分解することが好ましい。このため、上記の分解加速試験の条件下において分子量保持率が 60 % 以上であることが好ましく、70 % 以上であることがさらに好ましい。分子量保持率が 60 % 未満であることは、分解速度が速いことを意味し、倉庫保管中等において分解が進んで、実使用に耐えられないおそれがあるため、好ましくない。

成形体を形成する樹脂組成物中には、必要に応じて、可塑剤、紫

外線防止剤、光安定剤、防曇剤、防霧剤、帯電防止剤、難燃剤、着色防止剤、酸化防止剤、充填材、顔料などを樹脂組成物の特性を損なわない範囲で添加してもよい。

次に、本発明の第 1 のアスペクトのポリ乳酸系成形体の製造方法  
5 について説明する。

まず、光学純度 90 % 以上であり残留ラクチド量が 0.1 ~ 0.6 質量 % のポリ乳酸樹脂と、結晶核剤と、必要に応じて分散剤とを混合し、これを熔融したうえでシート化する。シート化の方法は、特に限定されるものではなく、例えば、Tダイ法、インフレーション法、カレンダー法等が挙げられる。なかでも、Tダイを用いて溶  
10 融混練して押出すTダイ法が好ましい。Tダイ法により製造する場合には、たとえば、原料を1軸押出機あるいは2軸押出機の押出機ホッパーに供給し；押出機を例えば、シリンダー温度180 ~ 230℃、Tダイ温度200 ~ 230℃に加熱し；溶融混練して押出し；  
15 30 ~ 50℃の温度範囲に設定されたキャストロールにて冷却し、厚み150 ~ 500 μm程度の未延伸シートを得る。この未延伸シートの厚みは、特に限定されるものではなく、用途や要求性能や価格等によって適宜設定すればよい。

得られたシートは成形加工により成形体となるが、上述の所要の  
20 熱特性を有する成形体を得るためには、特定の組成を有するポリ乳酸系樹脂組成物を用いるだけでなく、シートを成形加工する前、あるいはシートを成形加工する際に同時に、特定条件下での熱処理を施して成形後のポリ乳酸の結晶化度を向上させる必要がある。

具体的には、熱処理時の温度を、実質的に最もポリ乳酸が結晶化  
25 し易い温度である110 ~ 150℃の範囲とする必要がある。熱処

理温度が 110℃未満であるとポリ乳酸の十分結晶化が進行しなくなり、熱処理温度が 150℃を超えるとポリ乳酸の結晶化速度が極端に遅くなるとともに、ポリ乳酸の融点に近づくため結晶が融解してしまい、結果的に結晶化が不十分となる。従って、熱処理温度は  
5 125～150℃の範囲であることがより好ましく、125～145℃の範囲であることが特に好ましい。

また、熱処理時間は実質的に生産サイクルに適用可能でしかも過不足無く結晶化できる時間である 1～30 秒の範囲とする必要がある。熱処理時間が 1 秒未満であるとポリ乳酸が結晶化に要する時間  
10 が足りなくなり、熱処理時間が 30 秒を超えると実質的な生産サイクルに適応しなくなり、工業的に不具合が生じることとなる。従って、熱処理時間は 3～30 秒の範囲であることがより好ましく、3～20 秒の範囲であることがとくに好ましい。

シートの成形加工方法は、特に限定されるものではないが、真空  
15 成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のうちのいずれかの成形加工方法が好適である。

このようなポリ乳酸系成形体の製造方法によると、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定した結晶融解熱量  $\Delta H_m$  の絶対値と昇温結晶化熱量  $\Delta H_c$  の絶対値との差が 25 J/g 以上であり、X線測定における結晶化度が 35% 以上であり、130℃での結晶化速度が  $0.05 \text{ min}^{-1}$  以上と、本発明の第 1 のアスペクトにもとづき熱特性を有する耐熱性に優れた成形体を、実生産の生産  
20 サイクルで工業的に成形できる。

次に、本発明の第 2 のアスペクトのポリ乳酸系成形体の製造方法  
25 について説明する。

まず、光学純度 95% 以上のポリ乳酸樹脂 (A) と、ガラス転移温度が 0℃ 以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステル (B) と、タルク (C) および必要に応じて分散剤とを、所定量にて配合する。この場合、予め 2 軸混練押し出し機にて全量コンパウンドしてもよく、(A) と (C) のみコンパウンドし (B) をドライブレンドしてもよい。また、全てドライブレンドしてもよい。その後、Tダイを装備した 1 軸押し出し機あるいは 2 軸押し出し機にて熔融混練してその Tダイより押し出し、30～50℃ の温度範囲に設定されたキャストロールにて未延伸シートを成形する。シートの厚みは、使用目的により適宜選択できるが、通常は 200～750  $\mu\text{m}$  が好ましい。

次に、連続あるいは別工程にて上記未延伸シートを下記の条件で熱処理し、その後に、プレス成形、真空成形、圧空成形あるいは真空圧空成形のいずれかを選択して目的の成形物を得る。あるいは、未延伸シートを上記成形法のいずれかを選択して成形する際、金型内で熱処理しながら成形してもよい。

本発明において、上述の如く樹脂、結晶核剤など細部にまで最適化を施したうえで熱処理を実施する場合の条件として、処理温度 110～150℃ および処理時間 1～30 秒にて実施することが必要である。上記の処理温度 110～150℃ は、実質的に最もポリ乳酸が結晶化し易い温度である。また、処理時間 1～30 秒は、実質的に生産サイクルに適用可能でしかも過不足無く結晶化できる時間である。処理温度が 110℃ 未満では結晶化が十分に進行せず、反対に 150℃ を超えると結晶化速度が極端に遅くなり結果的に結晶化が不十分となってしまう。また処理時間が 1 秒未満では結晶化に

要する時間が足りず、30秒を超えると実質的な成形サイクルに適應せず工業的な生産には不具合が生じる。

## 実施例

5 次に、本発明の実施例を、比較例とともに説明する。

以下の実施例、比較例における各種物性値の測定は以下のとおりである。

(1) 結晶融解熱量  $\Delta H_m$  と昇温結晶化熱量  $\Delta H_c$

パーキンエルマー社製 Pyris 1 DSC を用い、成形品の  
10 うちの 10mg を試験試料とし、昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  にて昇温した際、発熱側に現れるピークの合計熱量を昇温結晶化熱量  $\Delta H_c$  とし、吸熱側に現れるピークの合計熱量を結晶融解熱量  $\Delta H_m$  とした。

(2) X線測定による結晶化度

15 測定対象の成形品を粉末化して、X線回折装置（理学電気工業社製、RAD-rB）を用いて WAXD 反射粉末法により測定し、多重ピーク分離法による積分強度比より求めた。

(3) 結晶化速度

パーキンエルマー社製 Pyris 1 DSC を用い、 $20^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  まで  $500^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温後、5分間保持し、さらに  
20  $130^\circ\text{C}$  まで  $-500^\circ\text{C}/\text{min}$  で急冷し、その後に結晶化が終了するまで測定した。その後、結晶化分率が 0.5 になるまでの時間の逆数に結晶化分率 0.5 を乗した値を結晶化速度とした。

(4) 耐熱性

25 単発間接加熱真空成型機および金型 CT デリカン 15-11 (ア

ルミ製)を用いて、シートから縦150mm、横110mm、深さ20mmの容器を成形し、この容器に90℃の熱湯を注ぎ、5分後に容器の変形を目視にて観察し、全く変形がない場合を耐熱性良好として○で評価し、少しでも変形が認められた場合を耐熱性やや不良として△で評価し、著しく変形した場合を耐熱性不良として×で評価した。

#### (5) 分子量保持率

試料を50℃、90%RHの恒温恒湿機内に30日間放置した後の重量平均分子量(Mw)を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により、ポリスチレンを標準物質として、THF溶液中のポリ乳酸をStyragel HRカラムとUltra styragelカラム、および検出器として屈折率計を用いて測定し、下記式により保持率を計算した。

$$\text{Mw 保持率 (\%)} = (30 \text{ 日後の Mw } / \text{ 放置前の Mw }) \times 100$$

この分子量保持率は、加水分解の指標となるものであり、分子量保持率が低い程加水分解が進んでいるといえるものである。

#### (6) 耐衝撃性

厚み500μmのシートにて形成された熱処理後の箱状の成形体を伏せた状態とすることでその底部を上面にして水平に設置し、これに300gの鉄球を5cmごとの異なる高さから垂直に落下させ、(2回に1回の割合で割れが生じたときの高さ-5)cmを落球高さとして、耐衝撃性の評価を行った。

#### 実施例 1

光学純度が97.6%、残留ラクチド量が0.2質量%、重量平均分子量20万のポリ乳酸(カーギル・ダウ社製:ネイチャーワー



- クス) 84質量%と、結晶核剤として平均粒径が $2.75\mu\text{m}$ のタルク(林化成社製、MW HS-T) 15質量%と、分散剤としてエルカ酸アミド(日本油脂社製、アルフローP10) 1質量%とを用い、2軸混練押出機(日本製鋼所社製、型番TEX44 $\alpha$ )を用いて熔融混練し、押出温度 $230^{\circ}\text{C}$ にてポリ乳酸コンパウンド原料を作製した。次いで、このポリ乳酸コンパウンド原料を幅 $1000\text{mm}$ のTダイを装着したスクリー径 $90\text{mm}$ の単軸押出機を用い、押出温度 $215^{\circ}\text{C}$ にて熔融押出し、 $40^{\circ}\text{C}$ に設定されたキャストロールに密着させて厚み $350\mu\text{m}$ の未延伸シートを得た。得られたシートに単発間接加熱真空成形機とアルミ製の金型(CTデリカン15-11)とを適用して、真空成形により、縦 $150\text{mm}$ 、横 $110\text{mm}$ 、深さ $20\text{mm}$ の成形体としての容器を作製した。なお、真空成形時に金型内温度を $140^{\circ}\text{C}$ として、5秒間の熱処理を施した。
- 15 得られた成形体の物性などを表1に示す。

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリ 乳酸 外	光学純度(%)	97.6	92.0	97.8	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	97.6	80.0	97.6	97.6
	残留物(質量%)	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.0	0.2
	含有量(質量%)	15	15	15	1	15	15	15	0	40	15	15	15
	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	—	2.75	2.75	2.75	2.75
熱処理温度( $^{\circ}\text{C}$ )		140	125	140	140	145	130	140	140	140	140	140	110
熱処理時間(秒)		5	15	5	5	3	20	7	5	5	5	5	60
$ \Delta H_m  -  \Delta H_c $		33.7	31.7	36.0	26.0	29.5	27.0	34.0	8.2	21.3	0	35.5	11.2
結晶化度(%)		42	40	43	35	38	36	43	4	29	0	43	15
結晶化速度( $\text{min}^{-1}$ )		0.085	0.055	0.095	0.100	0.085	0.085	0.085	0.005	0.040	0	0.100	0.085
耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	○	×
分子量保持率(%)		82	80	85	85	78	75	82	35	80	25	10	35

## 実施例 2

光学純度が 92.0%、残留ラクチド量が 0.2 質量%、重量平均分子量が 19 万のポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）を用いた。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして未延伸シートを形成し、さらに成形体としての容器を得た。なお、真空成形時に金型内温度を 125℃として、15 秒間の熱処理を施した。

得られた成形体の物性などを表 1 に示す。

## 実施例 3

光学純度が 97.8%、残留ラクチド量が 0.4 質量%、重量平均分子量が 20 万のポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）を用いた。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を作製した。

得られた成形体の物性などを表 1 に示す。

## 実施例 4

結晶核剤としてのタルクの含量を 1 質量%とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を得た。

得られた成形体の物性などを表 1 に示す。

## 実施例 5, 6

真空成形時に同時に行う熱処理のための金型内温度と熱処理時間とを表 1 に示すようにした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を得た。

得られた成形体の物性などを表 1 に示す。

## 実施例 7

未延伸シートにあらかじめ 140℃で 7 秒間の熱処理を施し、この熱処理後に金型内温度を 125℃とし、処理時間を 1 秒として真

空成形を行った。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を得た。

得られた成形体の物性などを表 1 に示す。

5 実施例 1 ～ 6 で得られた成形体としての容器は、いずれも D 体含有率と残留ラクチド量が本発明の範囲内であるポリ乳酸を用い、結晶核剤の配合割合が本発明の範囲内である樹脂組成物を用いてシートを形成し、このシートに成形加工を行うと同時に本発明の範囲内の温度および時間で熱処理が施されていたため、結晶性が良く、耐熱性に優れたものであった。実施例 7 は、シートに成形加工を行う  
10 と同時に熱処理を行う代りに、成形加工の前のシートに本発明の範囲内の温度および時間で熱処理を施した後に真空成形を行ったため、得られた成形体は結晶性が良く、耐熱性に優れたものであった。

#### 比較例 1

結晶核剤としてのタルクを添加しなかった。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を得た。  
15

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

#### 比較例 2

結晶核剤としてのタルクの添加量を本発明の範囲よりも多く 40 質量%とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を得た。  
20

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

#### 比較例 3

光学純度が本発明の範囲よりも低く 80.0%であり、残留ラクチド量が 0.2 質量%であり、重量平均分子量が 20 万のポリ乳酸  
25 (カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス) を用いた。そしてそ

れ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を得た。

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

#### 比較例 4

光学純度が 97.6% であり、残留ラクチド量が本発明の範囲より  
5 りも多く 1.0 質量% であり、重量平均分子量が 20 万のポリ乳酸  
(カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス) を用いた。そしてそ  
れ以外は実施例 1 と同様にして、成形体としての容器を作製した。

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

#### 比較例 5

10 熱処理温度を本発明の範囲よりも低く 110℃ とし、熱処理時間  
を本発明の範囲よりも長く 60 秒とした。そしてそれ以外は実施例  
1 と同様にして、成形体としての容器を作製した。

得られた容器の物性などを表 1 に示す。

比較例 1 は、シートを形成する樹脂組成物に結晶核剤を添加しな  
15 かったため、結晶化速度の促進が図れず、生産性に劣るものであっ  
た。また、得られた容器は、結晶化が不十分なため、熱湯を注ぐと  
一瞬で変形してしまい、耐熱性に劣るものであった。

比較例 2 は、結晶核剤の添加量が多すぎたため、作製したシート  
が脆くなり、シートの成形加工中や得られた容器に割れが生じやす  
20 いものであった。また、得られた容器は、実使用に耐え得るだけの  
耐熱性を有するものではなかった。

比較例 3 は、ポリ乳酸の光学純度が本発明の範囲よりも低かった  
ため、ポリ乳酸の結晶性が低くなり、結晶核剤を添加したり熱処理  
条件を適切な範囲としてもポリ乳酸の結晶化を促進できず、成形体  
25 は得られるものの金型に融着して生産性に劣るものとなった。また、

結晶性が不十分であったため、得られた容器は耐熱性に劣るものであった。

比較例 4 は、ポリ乳酸の残留ラクチド量が本発明の範囲よりも多かったため、結晶化は促進されるものの、分子量保持率が低いことから明らかなようにラクチドによる加水分解と熱分解とが促進され、このため成形品は非常に脆いものであって、実使用上問題があった。

比較例 5 は、熱処理温度が本発明の範囲よりも低かったため、熱処理時間を本発明の範囲よりも長くしたものの結晶化が不十分であり、耐熱性に劣るものであった。

#### 実施例 8

結晶性ポリ乳酸 (A) (光学純度 97.2%、残留ラクチド量 0.2 質量%、重量平均分子量 20 万、カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス) と、ガラス転移温度 0℃以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステル (B) (ガラス転移温度 -30℃、BASF 社製：エコフレックス F) とを、(A) / (B) = 90 / 10 質量%の割合で配合し、さらに、平均粒径 2.75 μm のタルク (林化成社製：MW HS-T) を組成物全体量に対し 10 質量%配合した。そして、2 軸混練押出機 (日本製鋼所社製、型番 TEX 44α) を用いて溶融混練し、押出温度 230℃にてポリ乳酸コンパウンド原料を作製した。

次いで、このポリ乳酸コンパウンド原料を、幅 1000 mm の T ダイを装着したスクリー径 90 mm の単軸押出機を用いて、押出温度 215℃にて溶融押出し、40℃に設定されたキャストロールにて厚み 500 μm の未延伸シートを成形した。

さらに、単発間接加熱真空成型機および金型CTデリカン15ー11（アルミ製）を用いて、このシートを縦150mm、横110mm、深さ20mmに真空成形して、成形体としての容器を作製した。この真空成形の際に、金型内を140℃、保持時間5秒とすること、熱処理を施した。

得られた成形体の諸物性を表2に示す。

表 2

		実施例										比較例					
ポリ 乳酸 (A)	光学純度 (%)	8	9	10	11	12	13	14	15	16	6	7	8	9	10	11	12
		97.2	96.0	97.2	97.2	97.2	97.2	97.2	97.2	97.2	97.2	97.2	80.0	97.2	97.2	97.2	97.2
B1 または B2 (B)	残留カ ド量 (質量%)	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
		B1	B1	B1	B1	B1	B2	B1	B1	B1	B1	B1	B1		B1	B1	B1
(A)/(B)	種類 ガマ転移 温度 (°C)	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	なし	-30	-30	-30
		90/10	90/10	85/15	90/10	90/10	90/10	90/10	95/5	90/10	90/10	90/10	90/10	100/0	70/30	90/10	90/10
タルク (C)	含有量 (質量%)	10	10	10	15	10	10	10	10	10	0	40	10	10	10	10	10
		2.75	2.75	2.75	2.75	4.1	2.75	2.75	2.75	2.75	—	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
熱処理	平均粒径 (μm)	140	120	140	140	140	140	150	130	140	140	140	140	140	140	160	100
		5	15	5	5	5	5	3	20	10	5	5	5	5	5	5	60
ΔHm  -  ΔHc  (J/g)	温度(°C)	31.5	29.0	29.0	33.5	30.0	31.7	27.2	29.5	29.5	6.5	19.8	0	32.0	16.5	10.0	9.0
		0.018	0.016	0.015	0.033	0.017	0.020	0.018	0.030	0.018	0.001	0.035	0	0.070	0.006	0.018	0.018
結晶化速度(min <sup>-1</sup> )	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×	×	×
		80	75	78	82	78	80	70	78	82	30	50	25	80	40	15	15
分子重量保持率(%)	耐熱性	50	50	90	50	50	50	50	30	50	95	10	25	5	100	90	90
		50	50	90	50	50	50	50	30	50	95	10	25	5	100	90	90

B1：芳香族・脂肪族共重合ポリエスデル

B2：脂肪族ポリエスデル



## 実施例 9

- 結晶性ポリ乳酸（A）としてポリ乳酸（光学純度 96.0%、残留ラクチド量 = 0.4 質量%、重量平均分子量 19 万、カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）を用いた。そして、それ以外は実施例 8 と同様に、未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。この真空成形の際に、金型内を 120℃、保持時間 15 秒にて熱処理した。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

## 実施例 10

- 10 結晶性ポリ乳酸（A）／ガラス転移温度 0℃以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステル（B） = 85 / 15 質量%にした。そして、それ以外は実施例 8 と同様に、未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

## 15 実施例 11

タルク（C）を組成物全体量に対して 15 質量%混合した。そして、それ以外は実施例 8 と同様に、未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

## 20 実施例 12

平均粒径 4.1 μm のタルク（C）（林化成社製 MICRON WHITE #5000A）を用いた。そして、それ以外は実施例 8 と同様に、未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。

- 25 得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

## 実施例 1 3

ガラス転移温度が 0℃以下の脂肪族ポリエステル (B) (ガラス  
転移温度 - 30℃、昭和高分子社製：ピオノーレ 3001) を用い  
た。そして、それ以外は実施例 8 と同様にして、未延伸シートおよ  
5 び真空成形した成形体としての容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

## 実施例 1 4

金型内での熱処理条件を、表 2 に示すように、温度 150℃、保  
持時間 3 秒と変更した。そして、それ以外は実施例 8 と同様にして、  
10 未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

## 実施例 1 5

結晶性ポリ乳酸 (A) / ガラス転移温度 0℃以下の芳香族・脂肪  
族共重合ポリエステル (B) = 95 / 5 質量%にした。また、金型  
15 内での熱処理温度条件を、表 2 に示すように、温度 130℃、保持  
時間 20 秒と変更した。そして、それ以外は実施例 8 と同様にして、  
未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

## 実施例 1 6

20 実施例 8 と同様にして得たシート状物に、140℃、10 秒間の  
熱処理を施した。そして、その後に、単発間接加熱真空成型機およ  
び金型 CT デリカン 15-11 (アルミ製) を用いて、縦 150 mm  
m、横 110 mm、深さ 20 mm に真空成形して成形体としての容  
器を作製した。この真空成形の際、金型内を 125℃、成形サイク  
25 ルを 1 秒とした。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

#### 比較例 6

タルクを使用しなかった。そして、それ以外は実施例 8 と同様に  
して、未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。

5 得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

#### 比較例 7

タルクの含量を 40 質量%に変更した。そして、それ以外は実施  
例 8 と同様にして、未延伸シートおよび真空成形した成形体として  
の容器を得た。

10 得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

#### 比較例 8

ポリ乳酸 (A) としてポリ乳酸 (光学純度 80.0%、残留ラク  
チド量 = 0.5 質量%、重量平均分子量 20 万、カーギル・ダウ社  
製: ネイチャーワークス) を用いた。そして、それ以外は実施例 8  
15 と同様にして、未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容  
器を得た。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

#### 比較例 9

ガラス転移温度 0℃以下のポリエステル (B) を使用せず、実施  
20 例 8 と同様の結晶性ポリ乳酸 (A) とタルク (C) のみを用いた。  
そして、それ以外は実施例 8 と同様にして、未延伸シートおよび真  
空成形した成形体としての容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表 2 に示す。

#### 比較例 10

25 結晶性ポリ乳酸 (A) とガラス転移温度 0℃以下の芳香族・脂肪

族共重合ポリエステル（Ｂ）との混合比を（Ａ）／（Ｂ）＝７０／３０質量％にした。そして、それ以外は実施例８と同様にして、未延伸シートおよび真空成形した成形体としての容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表２に示す。

5 比較例１１

実施例８と同様にして作製した未延伸シートに実施例８と同様の成型機を適用したが、その熱処理条件を変更して、金型内で１６０℃、５秒間熱処理した。次いで、実施例８と同様にして成形体としての容器を得た。

10 得られた成形体の諸物性を表２に示す。

比較例１２

実施例８と同様にして作製した未延伸シートに実施例８と同様の成型機を適用したが、その熱処理条件を変更して、金型内で１００℃、１分間熱処理した。次いで、実施例８と同様にして成形体としての

15 容器を得た。

得られた成形体の諸物性を表２に示す。

実施例８～１５で得られた成形体としての容器は、熱湯を注いでも全く変形せず、耐熱性に優れたものであった。また耐衝撃性も優れていた。

20 実施例１６も、光学純度が本発明の範囲内であるポリ乳酸を用い、ガラス転移温度が０℃以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルとタルクの混合割合が本発明の範囲内である樹脂組成物を用いてシートを成形し、そのシートを本発明の範囲内の温度および時間で熱処理を施した後に成形したものであるため、得られた成形体は結晶性  
25 が良く、耐熱性に優れたものであった。

比較例 6 は、タルクを全く使用しなかったため、熱処理した容器の結晶化が不十分で、熱湯を注いだ際に一瞬で変形してしまった。

比較例 7 は、タルクの添加量が多すぎたため、容器自体が脆く、成形中あるいは成形後における容器の割れが観察された。

- 5 比較例 8 は、ポリ乳酸の光学純度が低かったため、熱処理や結晶核剤を添加することにより結晶化を促しても、ポリ乳酸の結晶化が不十分で、耐熱性に劣る容器であった。

- 比較例 9 は、実施例 1 ～ 7 と同様に、ガラス転移温度 0℃以下のポリエステル (B) を使用しなかったため、落球高さが低く、実施  
10 例 8 ～ 16 の成形体に比べて、耐衝撃性が十分とはいえないものであった。

- 比較例 10 は、ガラス転移温度 0℃以下のポリエステル (B) の配合量が多過ぎたため、耐衝撃性に優れるものの、結晶化速度が著しく遅く、このため成型サイクル時間を要することになって工業的  
15 な生産の観点から問題であった。

比較例 11 は、金型内での熱処理温度が 160℃と高く、ポリ乳酸の融点付近であったため、結晶核が融解してしまい、このため得られた容器は十分結晶化しておらず、したがって耐熱性に劣ったものであった。

- 20 比較例 12 は、金型内での熱処理時間が 100℃とポリ乳酸分子が結晶化するに要する温度まで上がっておらず、処理時間を長くしても結晶化が不十分であり、このため  $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$  が 9.0 J/g にしかならず、耐熱性に劣る容器しか得られなかった。

## 請 求 の 範 囲

1. ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形されたポリ乳酸系成形体であって、

前記ポリ乳酸は光学純度が90%以上であるとともに残留ラクチド量が0.1~0.6質量%であり、

前記結晶核剤は1~25質量%の範囲で樹脂組成物中に含まれており、

前記成形体は、20℃/分の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定したときの結晶融解熱量 $\Delta H_m$ の絶対値と昇温中の結晶化により発生する昇温結晶化熱量 $\Delta H_c$ の絶対値との差( $|\Delta H_m| - |\Delta H_c|$ )が25 J/g以上であり、X線測定による結晶化度が35%以上であり、130℃での結晶化速度が $0.05 \text{ min}^{-1}$ 以上である。

2. 請求項1に記載のポリ乳酸系成形体であって、結晶核剤は、平均粒径0.1~10  $\mu\text{m}$ のタルクである。

3. 請求項1または2に記載のポリ乳酸系成形体であって、結晶核剤の分散剤を含み、前記分散剤が脂肪酸アミドである。

20

4. 請求項3に記載のポリ乳酸系成形体であって、脂肪酸アミドが、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドのうちの少なくとも1種である。

25

5. 請求項 1 に記載のポリ乳酸系成形体であって、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のうちのいずれかの成形加工により成形されている。

- 5 6. ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形されたポリ乳酸系成形体の製造方法であって、

ポリ乳酸の光学純度が 90 % 以上であるとともに残留ラクチド量が 0.1 ~ 0.6 質量 % であり、かつ前記結晶核剤を 1 ~ 25 質量 %  
10 の範囲で含有する樹脂組成物を、シート状に押し出し、

得られたシートに 110 ~ 150 °C の温度で 1 ~ 30 秒間熱処理し、

その後成形加工する。

- 15 7. ポリ乳酸を主体とする樹脂成分と結晶核剤とを含む樹脂組成物からなるシートにて成形されたポリ乳酸系成形体の製造方法であって、

ポリ乳酸の光学純度が 90 % 以上であるとともに残留ラクチド量が 0.1 ~ 0.6 質量 % であり、かつ前記結晶核剤を 1 ~ 25 質量 %  
20 の範囲で含有する樹脂組成物を、シート状に押し出し、

得られたシートを成形加工するとともに、その際に同時に 110 ~ 150 °C の温度で 1 ~ 30 秒間熱処理する。

8. 請求項 6 または 7 に記載のポリ乳酸系成形体の製造方法であって、  
25 て、

真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のうちのいずれかにより成形加工する。

9. ポリ乳酸を主体とする樹脂成分を含む樹脂組成物からなるシートにて成形されたポリ乳酸系成形体であって、

光学純度 95% 以上の結晶性ポリ乳酸樹脂 (A) と、ガラス転移温度が 0℃ 以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステル (B) と、平均粒径 1 ~ 8  $\mu\text{m}$  のタルク (C) とを構成成分とし、(A) と (B) との混合比が (A) / (B) = 97 / 3 ~ 80 / 20 質量% であり、かつ (C) の混合比が組成物全体量に対して 1 ~ 30 質量% であるシートからなり、

20℃ / min の昇温条件で示差走査型熱量計にて測定した際の結晶融解熱量  $\Delta H_m$  の絶対値と昇温結晶化熱量  $\Delta H_c$  の絶対値との差である結晶化指標が  $(|\Delta H_m| - |\Delta H_c|) \geq 25 \text{ J/g}$  であり、

130℃ での結晶化速度が  $0.010 \text{ min}^{-1}$  以上であり、

厚み 500  $\mu\text{m}$  についての落球高さが 20 cm 以上の落球衝撃性を有する。

10. 請求項 9 に記載のポリ乳酸系成形体であって、シートに、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のいずれかを施して得られたものである。

11. ポリ乳酸を主体とする樹脂成分を含む樹脂組成物からなるシートにて成形されたポリ乳酸系成形体の製造方法であって、



光学純度 95% 以上の結晶性ポリ乳酸系樹脂 (A) と、ガラス転移温度が 0℃ 以下の芳香族・脂肪族共重合ポリエステルあるいは脂肪族ポリエステル (B) と、平均粒径 1 ~ 8 μm のタルク (C) とを、(A) と (B) との混合比が (A) / (B) = 97 / 3 ~ 80 / 20 質量%、(C) の混合比が組成物全体量に対して 1 ~ 30 質量% となるよう配合した樹脂組成物を押し出し成形によりシート状にした後、処理温度 110 ~ 150℃ および処理時間 1 ~ 30 秒にて熱処理するとともに成形を行う。

10 12. 請求項 11 に記載のポリ乳酸系成形体の製造方法であって、シートを熱処理し、その後に真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のいずれか一つにより成形する。

15 13. 請求項 11 に記載のポリ乳酸系成形体の製造方法であって、シートを真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形のいずれか一つにより成形しながら、同時に成形金型内で熱処理を施す。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02607

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, C08L67/04, C08K3/34, C08K5/20, C08L101/16,  
B29C51/10, B29C51/42 // C08L67:04, B29K67:00, B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, C08L67/04, C08K3/34, C08K5/20, C08L101/16,  
B29C51/10, B29C51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 585747 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.), 09 March, 1994 (09.03.94), Claims; page 3, lines 13 to 20 & JP 6-122148 A Pages 2 to 3; Par. No. [0006] & US 6290896 B1 & DE 69308429 E	1-13
Y	JP 8-73628 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 19 March, 1996 (19.03.96), Claims; page 3, Par. Nos. [0020] to [0021]; page 4, Par. No. [0031]; pages 4 to 5, Par. Nos. [0036] to [0039] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search  
30 April, 2003 (30.04.03)

Date of mailing of the international search report  
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02607

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-25345 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims; page 2, Par. No. [0010]; page 3, Par. No. [0028] to page 4, Par. No. [0032] (Family: none)	1-13
Y	EP 780428 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.), 25 June, 1997 (25.06.97), Claims; page 9, line 41 to page 10, line 4; page 11, lines 41 to 46 & JP 9-278991 A Pages 11 to 12, Par. Nos. [0064] to [0065]; page 13, Par. No. [0076] & US 2002/2252 A1	1-13
Y	JP 10-36651 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; page 3, Par. No. [0017]; page 4, Par. No. [0025]; page 9, Par. No. [0080]; page 11, Par. Nos. [0104] to [0105], [0110] to [0111] (Family: none)	1-13
P,A	JP 2002-146170 A (Unitika Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims (Family: none)	1-13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 5/18 C08L67/04 C08K3/34 C08K5/20 C08L101/16  
 B29C51/10 B29C51/42  
 // C08L67:04 B29K67:00 B29L7:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 5/18 C08L67/04 C08K3/34 C08K5/20 C08L101/16  
 B29C51/10 B29C51/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 585747 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.) 1994. 03. 09, 特許請求の範囲, 第3頁第13-20行&JP 6-122148 A, 第2-3頁【0006】&US 6290896 B1&DE 69308429 E	1-13
Y	JP 8-73628 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996. 03. 19, 特許請求の範囲, 第3頁【0020】-【0021】、第4頁【0031】、第4-5頁【0036】-【0039】 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.04.03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-25345 A (三菱樹脂株式会社) 1997. 01. 28, 特許請求の範囲, 第2頁【0010】, 第3頁【0028】-第4頁【0032】 (ファミリーなし)	1-13
Y	EP 780428 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.) 1997. 06. 25, 特許請求の範囲, 第9頁第41行-第10頁第4行, 第11頁第41-46行& JP 9-278991 A, 第11-12頁【0064】-【0065】, 第13頁【0076】& US 2002/2252 A1	1-13
Y	JP 10-36651 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998. 02. 10, 特許請求の範囲, 第3頁【0017】, 第4頁【0025】, 第9頁【0080】, 第11頁【0104】-【0105】, 第11頁【0110】-【0111】 (ファミリーなし)	1-13
PA	JP 2002-146170 A (ユニチカ株式会社) 2002. 05. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**